

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
29 de Abril de 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/035507 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C05D 9/02,
B01J 2/14

#430, Fraccionamiento Campestre, 38080 Celaya Guanajuato (MX).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX2002/000098

(81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de presentación internacional:
16 de Octubre de 2002 (16.10.2002)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*): MEZCLAS Y FERTILIZANTES S.A. DE C.V. [MX/MX]; Rébora González Gustavo, Norte 11, Manzana 1, Lote 1, Ciudad Industrial, 38010 Celaya Guanajuato (MX).

Declaración según la Regla 4.17:

— sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv)) sólo para US

(71) Solicitante e
(72) Inventor: MIRANDA VALENCIA, José, Luis [MX/MX]; Partenón #134, Fraccionamiento Raquet Club, 38010 Celaya Guanajuato (MX).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

(72) Inventor; e
(75) Inventor/Solicitante (*para US solamente*): RÉBORA GONZÁLEZ, Gustavo [MX/MX]; Cerrada de la isla

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: GRANULATED FERTILISER COMPRISING MICRONUTRIENTS AND CLAY

(54) Título: FERTILIZANTE GRANULADO COMPUESTO DE MICRONUTRIENTES Y ARCILLA

(57) Abstract: The invention relates to a granulated fertiliser containing iron (11 to 13%), zinc (3 to 9%), manganese (0.1 to 2.5%), copper (0.5 to 0.7%), in the form of sulphates, as well as ammonium molybdate (0 to 0.1%) and a kaolinite, illite or montmorillonite clay (45 to 57%), or a mixture of same in any ratio. All of the aforementioned weight percentages are based on the total weight of the fertiliser. The product is 100 % soluble. Moreover, the high cationic exchange capacity of the clays ensures that the micronutrients are absorbed by the clay and prevents the lixiviation or reaction of said micronutrients, thereby improving the assimilation of the micronutrients in the plant and making said assimilation more effective. The use of sulphates in the soil, in the presence of water, causes soil acidification which improves the assimilation of the micronutrients in alkaline soils.

(57) Resumen: La invención consiste en un fertilizante granulado que contiene hierro (11 a 13%), zinc (3 a 9%), manganeso (0.1 a 2.5%), cobre (0.5 a 0.7%), en forma de sulfatos, así como molibdato de amonio (0 a 0.1%) y una arcilla Caolinita, Ilita o Montmorillonita (45 a 57%), o una mezcla entre ellas en cualquier proporción. Todos los porcentajes peso están basados en el peso total del fertilizante. El producto es 100% soluble, la alta capacidad de intercambio catiónico que tienen las arcillas, permite que se adsorban los micronutrientes en la arcilla e impidan su lixiviación o reacción haciendo más eficiente y mejor su asimilación en la planta. El uso de sulfatos en el suelo, en presencia con el agua provoca una acidificación del suelo por lo que permite una mejor asimilación de los micronutrientes en suelos de carácter alcalino.

WO 2004/035507 A1

10/530222

DESCRIPCIÓN JC05 Rec'd PCT/PTO 04 APR 2005

FERTILIZANTE GRANULADO COMPUESTO DE MICRONUTRIENTES Y ARCILLA**5 Esfera de la tecnología**

Esta invención se refiere a un fertilizante granulado que contiene como material de soporte una arcilla a la que se le han adicionado los micronutrientes hierro, zinc, manganeso, cobre, azufre y molibdeno en forma de compuestos solubles y por lo tanto más asimilable para los cultivos.

10 Estado de la técnica

Dentro del campo de la agricultura el hombre se ha dado cuenta que el uso adecuado de fertilizantes da como resultado la obtención de una mayor producción. Dentro de los nutrientes esenciales en las plantas existen aquellos que son necesarios en cantidades muy pequeñas llamados micronutrientes (hierro, zinc, cobre, manganeso
15 molibdeno y boro), que son tan importantes como los macronutrientes (nitrógeno, fósforo y potasio). Aunque se presenten en cantidades pequeñas, la falta de cualquier micronutriente limitaría el crecimiento de la planta aun cuando tenga todos los otros nutrientes en cantidades apropiadas. La presencia de la arcilla hace que sea posible no solo la dilución de los micronutrientes a concentraciones adecuadas para ser
20 asimiladas por las plantas, sino que también la presencia de cargas en los componentes (micronutrientes y arcilla) da como resultado que la absorción se realice con una eficiencia adecuada.

El papel de cada uno de estos micronutrientes ha sido estudiado desde hace tiempo, el hierro juega un papel importante como catalizador de reacciones de formación de
25 clorofila ya que funciona como transportador de oxígeno y su deficiencia provoca una clorosis en las hojas de la planta. El zinc es necesario para la síntesis de sustancias responsables del crecimiento de la planta así como de sistemas de enzimas como deshidrogenasas, proteinasas y peptidasas, su deficiencia acarrea problemas como un mal crecimiento y una clorosis blanquecina. El manganeso tiene como función
30 principal formar parte de un sistema de enzimas de las plantas. El cobre es necesario

5 en la formación de clorofila y cataliza varias reacciones en la planta. (Soil Fertility Manual, Potash and Phosphate Institute, Revised Printing 1992, chapter 7). No solo el tener los micronutrientes basta, es también necesario una proporción adecuada para que puedan tener una buena asimilación, en algunos caso, el exceso de alguno de ellos trae como consecuencia la deficiencia de otro (J.J. Mortvedt, P.M. Giordano, 10 W.L. Lindsay, Micronutrientes en Agricultura, AGT editor S.A., 1982, paginas 282 – 286). Por estas razones se sabe que el uso de fertilizantes que contienen micronutrientes en proporciones adecuadas es indispensable en suelos que carecen de alguno de ellos. Ya se han percatado de ello y por eso el desarrollo de fertilizantes como en el caso de la patente U.S. Pat. No. 4,328,025 donde se desarrollo un 15 fertilizante basado en micronutrientes destacando una importancia en las proporciones en las que se encontraban. Encontrar una proporción adecuada de micronutrientes no basta, es importante el encontrar una manera de suministrarlos a la planta que sea económica y eficiente, como en el caso de las patentes U.S. Pat. Nos. 5,366,533 y 4,334,906. En la primera patente tenemos el caso de la mezcla de 20 residuos orgánicos de frutas cítricas y el micronutriente hierro, y en la segunda el uso de partículas sulfurosas porosas como vehículo de transporte de micronutrientes. Estas mezclas traen como consecuencia una mejor forma de proporcionar los micronutrientes a los cultivos y así conseguir una mejor asimilación de los mismos; sin embargo no son las únicas maneras de hacerlos asimilables por las plantas.

25 Para conseguir que los micronutrientes que se aplican al suelo a través del uso de fertilizantes no reaccionen formando compuestos que impidan su asimilación, es necesario que se encuentren en suelos donde exista una alta capacidad de intercambio catiónico. Esto no siempre es posible y algunas veces cuando se aplican llegan en cantidades muy pequeñas o no llegan del todo a la planta por reaccionar y 30 convertirse en compuestos no asimilables. Esto trae como consecuencia que se tengan que usar cantidades mayores de fertilizantes resultando poco económico y a largo plazo puede llegar a ser tóxico para el suelo. Recordemos que la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es la capacidad que tiene el suelo de almacenar e intercambiar cationes, este intercambio se da en la raíz de la planta y de esta forma se 35 asimila el micronutriente.

Tomando en cuenta todo lo anterior, en esta patente se describe el desarrollo de un fertilizante granulado que contiene micronutrientes en proporciones adecuadas, que

5 son soportados por un material con una CIC alta, de solubilidad controlada y además que permita una aplicación sencilla, dosificada y eficiente de los micronutrientes a un bajo costo.

La divulgación de la invención

La presente invención consiste en el desarrollo de un producto que contiene hierro,
10 zinc, manganeso, cobre, molibdeno, azufre y una mezcla de arcillas, donde sus concentraciones son hierro 11 a 13 %, zinc 3 a 9 %, manganeso 0.1 a 2.5 %, cobre 0.5 a 0.7 %, molibdeno 0 a 0.1 %, azufre 7 a 10 % y de arcillas 45 a 57%. Los porcentajes peso están basados en el peso total del fertilizante; donde el hierro se presenta como Sulfato Ferroso monohidratado, el zinc un Sulfato de Zinc monohidratado, el
15 manganeso un Sulfato de Manganeso monohidratado, el cobre un Sulfato de Cobre heptahidratado, el molibdeno un molibdato de amonio tetrahidratado y la arcilla puede ser caolinita, illita, montmorillonita o una mezcla de cualesquiera de ellas en cualquier concentración.

La presentación del producto es en forma granulada de 1.5 a 4.5 milímetros, tamaño
20 apropiado para poder ser utilizado ya sea mezclado con otros fertilizantes o de forma individual. Cuenta con una dureza de entre 1.9 a 2.3 Kg/cm², suficiente para soportar el manejo posterior, durante la preparación del mismo y el mezclado con otros nutrientes. Las condiciones de preparación hacen que el material soporte el manejo durante la preparación. Al ser mezclado con otros nutrientes tiene una baja
25 degradación a polvo y tiene además la capacidad de ser 100% soluble, característica que le permite poder llegar a las raíces de las plantas.

La relación en la que se encuentran los micronutrientes es de suma importancia al hablar de fertilizantes, por ejemplo, Un exceso de Cu, Mn o Zn puede inducir una deficiencia de Fe, Pero a su vez el Mn en cierto grado ayuda a que el Fe sea asimilado
30 (J.J. Mortvedt, P.M. Giordano, W.L. Lindsay, Micronutrientes en Agricultura, AGT editor S.A., 1982, paginas 282 – 286). Es por eso que las proporciones en las que se encuentran los micronutrientes en este fertilizante granulada han sido desarrolladas basándose en la experiencia del uso de fertilizantes y son un factor muy importante en su eficiencia. Otro aspecto importante del fertilizante es su bajo pH. El bajo pH se debe
35 a dos causas, el contenido de sulfatos que al contacto con agua y gracias a las

- 5 muchas reacciones que ocurren en el suelo se puede llegar a formar ácido sulfúrico, además la adición de los compuestos de hierro, zinc, cobre y manganeso. Al solubilizarse estos compuestos, los iones Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} producen soluciones ácidas. Esta característica es propia de los iones pequeños. De acuerdo con la literatura (Raymond Chang, cuarta edición, página 687, mc graw-hill, 1992.).
- 10 Esto se presenta como una ventaja en suelos alcalinos ya que el carácter ácido del fertilizante (3.5 – 5 pH) trae como consecuencia que los micronutrientes puedan ser asimilados por la planta más fácilmente en suelos que tengan el problema de ser alcalinos. Esto se debe a que uno de los mayores problemas de los suelos alcalinos es la disponibilidad de cationes divalentes como el Fe^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} y Mn^{++} , ya que
- 15 al aumentar el pH disminuye la disponibilidad de cationes. Esta baja disponibilidad se debe a que cuando se incrementa el pH por encima de 5.0, la mayor parte de los de los cationes comienzan a precipitar como óxidos hidratados (hidróxidos), que tienen una constante de solubilidad muy baja y por lo tanto son prácticamente insolubles. Por eso es conveniente que los suelos de los cultivos tengan un pH neutro o ligeramente
- 20 ácido y que sean acidificados en caso de ser alcalinos.

Otra de las características también muy importantes del material se logra gracias al uso de arcillas como soporte de los micronutrientes. Se utiliza la arcilla caolinita, ilita, montmorillonita, o una mezcla entre ellas como material soporte, las que gracias a sus cargas tienden a unirse al ser humedecidas. Se utiliza también un aglomerante, en

25 baja concentración, que fortalece el enlace entre las partículas, permitiendo un cierto grado de porosidad lo que facilita la pérdida de humedad. El aglomerante consiste en óxido de calcio que en presencia de agua es transformado en hidróxido de calcio, el que debido al pH, y de acuerdo con la literatura, forma hidroxocomplejos cargados positivamente que se adsorben sobre la superficie de la arcilla. La adsorción de los

30 hidroxocomplejos, modificando la carga superficial neta de las partículas de arcilla, provocando la formación de puntos de unión con otras partículas de arcilla. Cabe hacer mención que el proceso de aglomeración (o granulado) se realiza en un plato peletizador.

Durante la aplicación del fertilizante, tiene lugar la disociación de los cationes, que

35 debido a la carga de las arcillas son adsorbidos. Es necesario resaltar que las arcillas tienen una capacidad de intercambio catiónico de 10 a 150 miliequivalentes/100 g,

5 gracias a sus cargas negativas. Esto ayuda a que la misma arcilla retenga los cationes Fe^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} y Cu^{++} y que sean intercambiados por cationes H^{+} que se encuentran en la superficie de la raíz de las plantas. Debido a esto, la mezcla de materiales se convierte en un fertilizante altamente asimilable.

10 Cabe mencionar que aunque la arcilla mezclada con los sulfatos de zinc, manganeso, cobre y ferroso y molibdato de amonio tienen cierta capacidad de aglomeración, el uso de un aglomerante como óxido de calcio es esencial para conferir al gránulo una mayor dureza entre 1.9 y 2.3 Kg/cm² y hacer que este no se pulverice al momento de ser mezclado con otros fertilizantes y facilitar su aplicación. El fertilizante tiene una baja concentración de humedad (2 al 6 %) lo que permite que pueda ser mezclado
15 también con fertilizantes higroscópicos como la urea, hasta en una relación de 1 a 1, sin problemas que puedan afectar sus características físicas.

Otra ventaja que tiene del producto desarrollado es que gracias a la disolución progresiva de sus componentes le permite actuar durante gran parte del ciclo de un cultivo; es decir, al contacto con el agua los componentes se disuelven gradualmente.

20 Mejor método para llevar a cabo la invención

Ejemplo 1

Para producir una tonelada del fertilizante granulado se mezcla 180 Kg. de sulfato ferroso monohidratado, 215 Kg. de sulfato de zinc monohidratado, 28 Kg. de sulfato de cobre heptahidratado, 5 Kg. de sulfato de manganeso monohidratado, 1 Kg. de
25 molibdato de amonio tetrahidratado y 570 Kg. de arcilla caolinita pulverizada hasta obtener una mezcla homogénea. En otro recipiente se mezcla 1 Kg. de óxido de calcio con 260 litros de agua, hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla de sulfato de zinc monohidratado, sulfato de cobre heptahidratado, sulfato ferroso monohidratado, sulfato de manganeso monohidratado, molibdato de amonio tetrahidratado y arcillas
30 montmorillonita y caolinita se vacía en un plato peletizador a un flujo de 12.5 Kg/min, El plato tiene un diámetro de 1.8 m, con un ángulo de inclinación de 37° y gira a 38 rpm, la mezcla en el plato se rocía con la mezcla de agua e hidróxido de calcio con un flujo de 1.25 Lt/min. Los gránulos formados se alimentan a un horno rotatorio de 3 secciones, calentado por un quemador que es alimentado con una mezcla de

- 5 hidrocarburos predominando el metano. En su interior el horno alcanza una temperatura de 90° C en la primera sección, la que disminuye hasta 40° C en la última sección, para obtener una humedad final del producto alrededor del 3 %. Los gránulos de fertilizante después son cribados a través de las mallas de abertura 1.5 (malla 8) y 4.5 mm (malla 5).
- 10 El producto que pasa la malla 5 y es retenido en la malla 8 es un producto de 1.5 a 4.5 milímetros de diámetro que estará listo para ser envasado y distribuido. Los tamaños menores que pasan la malla 8 son alimentados de nuevo al mezclador y reprocesados. los tamaños mayores se muelen y también se reprocesan alimentándolos de nuevo al mezclador.
- 15 El fertilizante granulado obtenido puede aplicarse de 20 – 40 Kg./Ha en hortalizas y gramíneas y 100 gr/árbol en caso de frutales. En suelos donde los cultivos establecidos se encuentren con bajos niveles de fertilidad y un pH alcalino.

Ejemplo 2

- Para producir una tonelada del fertilizante granulado se mezcla 180 Kg. de sulfato
- 20 ferroso monohidratado, 215 Kg. de sulfato de zinc monohidratado, 28 Kg. de sulfato de cobre heptahidratado, 5 Kg. de sulfato de manganeso monohidratado, y 571 Kg. de arcillas pulverizadas caolinita y montmorillonita en relación 2:1 respectivamente, hasta obtener una mezcla homogénea. En otro recipiente se mezcla 1 Kg. de óxido de calcio con 260 litros de agua, hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla de sulfato de
- 25 zinc monohidratado, sulfato de cobre heptahidratado, sulfato ferroso monohidratado, sulfato de manganeso monohidratado, molibdato de amonio tetrahidratado y arcillas montmorillonita y caolinita se vacía en un plato peletizador a un flujo de 12.5 Kg/min, El plato tiene un diámetro de 1.8 m, con un ángulo de inclinación de 37° y gira a 38 rpm, la mezcla en el plato se rocía con la mezcla de agua e hidróxido de calcio con un
- 30 flujo de 3.25 Lt/min. Los gránulos formados se alimentan a un horno rotatorio de 3 secciones, calentado por un quemador que es alimentado con una mezcla de hidrocarburos predominando el metano. En su interior el horno alcanza una temperatura 90° C en la primera sección, la que disminuye hasta 40° C en la última sección, para obtener una humedad final del producto alrededor del 3 %. Los gránulos
- 35 de fertilizante después son cribados a través de las mallas de abertura 1.5 (malla 8) y 4.5 mm (malla 5).

- 5 El producto que pasa la malla 5 y es retenido en la malla 8 es un producto de 1.5 a 4.5 milímetros de diámetro que estará listo para ser empacado y distribuido. Los tamaños menores que pasan la malla 8 son alimentados de nuevo al mezclador y reprocesados. los tamaños mayores se muelen y también se reprocesan alimentándolos de nuevo al mezclador.
- 10 El fertilizante granulado obtenido puede aplicarse de 20 – 40 Kg./Ha en hortalizas y gramíneas y 100 gr/árbol en caso de frutales. En suelos donde los cultivos establecidos se encuentren con bajos niveles de fertilidad y con pH alcalino.

REIVINDICACIONES

5 Se reclama como de mi propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas:

- 10 1. Un fertilizante granulado donde sus componentes son hierro, zinc, manganeso, cobre, molibdeno, azufre y arcilla, donde sus concentraciones son Hierro de 11 a 13 %, zinc de 3 a 9 %, manganeso de 0.1 a 2.5 %, cobre de 0.5 a 0.7 %, molibdeno de 0 a 0.1 %, azufre de 7 a 10 % y de arcilla 45 a 57%, dando un granulo con un tamaño de 1.5 a 4.5 milímetros y utilizando un ligador. Todos los porcentajes peso están basados en el peso total del fertilizante.
- 15 2. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el hierro es sulfato ferroso monohidratado o sulfato ferroso heptahidratado.
3. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el zinc es sulfato de zinc monohidratado.
4. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el manganeso es Sulfato de Manganeso monohidratado.
5. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el cobre es Sulfato de cobre heptahidratado.
- 20 6. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el molibdeno es molibdato de amonio tetrahidratado.
7. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que la arcilla es una caolinita, illita o montmorillonita o una mezcla de cualesquiera de ellas en cualquier proporción.
- 25 8. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 7, caracterizado en que la mezcla de arcillas contiene de 0 a 15 % de hierro, basados en el peso total de la mezcla de arcillas.

- 5 9. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el ligador es óxido de Calcio (cal viva) en concentración de 0.05 – 0.3 %, basado en el peso total del fertilizante.
- 10 10. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el gránulo es 100% soluble en un tiempo de 30 minutos aproximadamente a una temperatura de 25° C.
11. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el fertilizante granulado tiene un pH de 3.5 – 5.
12. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el fertilizante granulado tiene una humedad de 2 al 6 %.
- 15 13. Un fertilizante granulado en conformidad con la cláusula 1, caracterizado en que el fertilizante granulado tiene una dureza de 1.9 – 2.3 Kg/cm²
14. Un método para preparar un fertilizante como el citado en la cláusula 1.

20 Mezclarse el Sulfato Ferroso, Sulfato de Zinc, Sulfato de Cobre, Sulfato de Manganeso, molibdato de amonio y Arcilla Montmorillonita, illita o Caolinita pulverizada hasta obtener una mezcla homogénea de polvos los cuales serán pasados a un plato peletizador donde será agregada una mezcla de agua con Óxido de Calcio, como aglomerante, por medio de un aspersor. La mezcla de polvos girará en el plato peletizador el tiempo suficiente para obtener unos gránulos. Después serán pasados los gránulos por un horno secador donde
25 perderán humedad y finalmente los gránulos serán tamizados.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/MX/0098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC ⁷ C05D9/02; B01J2/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC ⁷ C05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, OEPMPAT, LATIPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4219349 A (BARDSLEY, CHARLES E.) 26.08.1980, column 2, lines 8-11, lines 27-56; column 3, lines 2-13, lines 44-53; column 4, lines 29-30, line 49; column 5, line 6.	1-8, 14
Y	WO 9814412 A1 (HI-FERT PTY. LTD., SPRINGBROOK NOMINEES PTY. LTD.) 09.04.1998, page 17, lines 34-35; claims 1, 9, 64.	1-8, 14
Y	EP 1186 581 A2 (KARNER, ROBERT) 13.03.2002, page 2, lines 22-30, lines 55-57; page 3, lines 5-6, lines 11-19.	1, 7, 10, 11, 14
A		2-6
Y	WO 0018703 A1 (SANDERS, JOHN LARRY) 06.04.2000, page 1, lines 7-16; page 2, lines 17-27; page 3, lines 6-13, lines 25-29; page 4, lines 12-14; table 1; examples 1, 3.	1, 7, 10, 11, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2003 (29.05.2003)

Date of mailing of the international search report

10 June 2003 (10.06.2003)

Name and mailing address of the ISA/

SPTO

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/ISA/2/00098

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6122584 A (TOYO GLASS CO. LTD.) 06.05.1994, (resumen) WPI [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [Recuperado el 27.03.2003]. Recuperado de: EPOQUE. DW199423, N° de acceso 1994-186322	1
A	US 3902886 A (BANIN, AMOS) 02.09.1975, column 2, lines 10-16; column 3, lines 61-66; column 4, lines 20-36.	1, 7
A	ES 2049127 A1 (TIOXIDE ESPAÑA, S.A.) 01.04.1994, column 1, lines 19-20; column 2, lines 37-49, lines 63-68.	1-4, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on family members

International Application No
PCT/MX/00098

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US4219349 A	26.08.1980	WO7900261 A1 EP6950 A1	17.05.1979 23.01.1980
WO9814412 A1	09.04.1998	AU4371097 A1 EP958263 A1 NZ334854 A US6328780 A	24.04.1998 24.11.1999 26.01.2001 11.12.2001
EP1186581 A2	13.03.2002	EP1186581 A3	17.07.2002
WO0018703 A1	06.04.2000	AU5696599 A1 BR9914086 A CA2345623 A EP1124775 A1 NZ510673 A US6132485 A	17.04.2000 24.07.2001 06.04.2000 22.08.2001 31.01.2003 17.10.2000
JP6122584 A	06.05.1994	NONE	
US3902886 A	02.09.1975	CA996368 A1 DD103230 C DE2235773 A1 IL39919 A1 IT1045425 A JP48026553 A2	07.09.1976 12.01.1974 22.02.1973 31.08.1975 10.05.1980 07.04.1973
ES2049127 A1	01.04.1994	ES2049127 B1 FI922736 A FR2677642 A1 NO922329 A DE4219351 A1 US5514201 A US5766301 A	01.10.1994 14.12.1992 18.12.1992 14.12.1992 17.12.1992 07.05.1996 16.06.1998

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud n°
PCT/ MX 02/000

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP' C05D9/02; B01J2/14

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP' C05D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

WPI, OEPMPAT, LATIPAT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
Y	US 4219349 A (BARDSLEY, CHARLES E.) 26.08.1980, columna 2, líneas 8-11, líneas 27-56; columna 3, líneas 2-13, líneas 44-53; columna 4, líneas 29-30, línea 49; columna 5, línea 6.	1-8, 14
Y	WO 9814412 A1 (HI-FERT PTY. LTD., SPRINGBROOK NOMINEES PTY. LTD.) 09.04.1998, página 17, líneas 34-35; reivindicaciones 1, 9, 64.	1-8, 14
Y	EP 1186 581 A2 (KARNER, ROBERT) 13.03.2002, página 2, líneas 22-30, líneas 55-57; página 3, líneas 5-6, líneas 11-19.	1, 7, 10, 11, 14
A		2-6
Y	WO 0018703 A1 (SANDERS, JOHN LARRY) 06.04.2000, página 1, líneas 7-16; página 2, líneas 17-27; página 3, líneas 6-13, líneas 25-29; página 4, líneas 12-14; tabla 1; ejemplos 1, 3.	1, 7, 10, 11, 14

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
29.05.2003

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
10 JUN 2003 10.06.03

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado
Javier Pérez-Ilzarbe Serrano

n° de teléfono + 34 91 349 53 30

C (Continuación).

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	JP 6122584 A (TOYO GLASS CO. LTD.) 06.05.1994, (resumen) WPI [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [Recuperado el 27.03.2003]. Recuperado de: EPOQUE. DW199423, N° de acceso 1994-186322	1
A	US 3902886 A (BANIN, AMOS) 02.09.1975, columna 2, líneas 10-16; columna 3, líneas 61-66; columna 4, líneas 20-36.	1, 7
A	ES 2049127 A1 (TIOXIDE ESPAÑA, S.A.) 01.04.1994, columna 1, líneas 19-20; columna 2, líneas 37-49, líneas 63-68.	1-4, 14

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembro(s) de familias de patentes

.....macional n°
PCT/ MX 02.....3

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US4219349 A	26.08.1980	WO7900261 A1 EP6950 A1	17.05.1979 23.01.1980
WO9814412 A1	09.04.1998	AU4371097 A1 EP958263 A1 NZ334854 A US6328780 A	24.04.1998 24.11.1999 26.01.2001 11.12.2001
EP1186581 A2	13.03.2002	EP1186581 A3	17.07.2002
WO0018703 A1	06.04.2000	AU5696599 A1 BR9914086 A CA2345623 A EP1124775 A1 NZ510673 A US6132485 A	17.04.2000 24.07.2001 06.04.2000 22.08.2001 31.01.2003 17.10.2000
JP6122584 A	06.05.1994	NINGUNO	
US3902886 A	02.09.1975	CA996368 A1 DD103230 C DE2235773 A1 IL39919 A1 IT1045425 A JP48026553 A2	07.09.1976 12.01.1974 22.02.1973 31.08.1975 10.05.1980 07.04.1973
ES2049127 A1	01.04.1994	ES2049127 B1 FI922736 A FR2677642 A1 NO922329 A DE4219351 A1 US5514201 A US5766301 A	01.10.1994 14.12.1992 18.12.1992 14.12.1992 17.12.1992 07.05.1996 16.06.1998